Die Bestimmung

des

Kaliums nach quantitativer Abscheidung

desselben als

Kaliumnatriumkobaltinitrit.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Karl Gilbert

aus Tübingen.

Tübingen.

Verlag von Franz Pietzcker.

1898.

Die Bestimmung

des

Kaliums nach quantitativer Abscheidung

desselben als

Kaliumnatriumkobaltinitrit.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Karl Gilbert

aus Tübingen.

ACAD.
LAND.BAU.
KIEL

Tübingen.

Verlag von Franz Pietzcker.

1898.

Angenommen von der Fakultät am 25. Mai 1898.

Druck von H. Laupp jr in Tübingen.

Seinen lieben Eltern

in inniger Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552301_0052

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung meines Vaters Dr. C. Gilbert in dessen Laboratorium in Tübingen ausgeführt.

Die am Schluss mitgeteilte von Herrn Professor Dr. Freiherrn von Pechmann zur Prüfung der Methode gestellte Aufgabe wurde im Laboratorium der Universität Tübingen gelöst.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Freiherrn v. Pechmann für die wohlwollende Unterstützung, welche er mir bei meinen Studien angedeihen liess, meinen besten Dank auszusprechen.

Ihm sowohl wie Herrn Geh. Hofrat Professor Dr. Paul Wagner in Darmstadt danke ich verbindlichst für die Bemühungen, welche sie im Interesse der im Nachstehenden beschriebenen Methode gehabt haben.

Einleitung.

Wir verdanken L. L. de Koninck eine vorzügliche Reaktion auf Kalium. Er teilt dieselbe in seinem „Traité de chimie analytique minérale qualitative et quantitative 1894 pag. 228 mit: „Le nitrite cobaltico-sodique forme, dans les solutions potassiques, neutres ou acidulées d'acide acétique, un précipité jaune de nitrite cobalticopotassique: 6 KNO_2, $Co_2(NO_2)_6$, soit immédiatement, soit, si la solution potassique est très diluée, après un repos plus ou moins prolongé.

Une solution à $^1/_{1000}$ de chlorure potassique donne encore un précipité appréciable.

Les sels de sodium, de lithium, de magnésium, des métaux du groupe du baryum, de zinc, d'aluminium, etc., ne donnent pas de précipité avec ce réactif, mais bien ceux d'ammonium."

In der Anmerkung zu Vorstehendem heisst es: „On obtient ce réactif en dissolvant 5 parties de chlorure ou de nitrate cobalteux, cristallisé et 10 parties de nitrite sodique, dans 100 parties d'eau, et en acidulant le mélange par quelques gouttes d'acide acétique. Le nitrite sodique du commerce, renfermant ordinairement du nitrite potassique, il faut laisser reposer quelque temps le réactif et le filtrer avant d'en faire usage, afin d'enlever le nitrite cobalticopotassique qui se dépose."

De Koninck hatte auf diese Reaktion bereits in der Zeitschrift für analytische Chemie 1881. 20. 391 aufmerksam gemacht. Fresenius hat dieselbe in sein Lehrbuch aufgenommen (Qualitative Analyse 16. Aufl. 1895, pag. 114).

Die Frage, ob der gelbe Niederschlag, welcher hierbei entsteht, wirklich dieselbe Zusammensetzung besitzt wie das Kobaltikaliumnitrit (Fischer's Salz $Co(NO_2)_3 + 3KNO_2 + nH_2O$), scheint noch niemand beantwortet zu haben.

Da es von Interesse ist zu wissen, ob sich auf die erwähnte Reaktion eine quantitative Bestimmung des Kaliums gründen lässt, so war zunächst zu untersuchen, ob das Kobaltgelb, welches hierbei erhalten wird, eine geeignete Wägungsform für das gefällte Kalium ist.

Es war also festzustellen, ob alles Kalium in den Niederschlag eingeht und ob derselbe leicht und sicher von konstanter Zusammensetzung zu erhalten ist.

Nach einigen Vorversuchen habe ich mich im ersten Teil der vorliegenden Arbeit mit der Analyse des Kobaltgelbs beschäftigt, welches entsteht, wenn man Kaliumsalz enthaltende Lösungen mit essigsaurem Kobalt und Natriumnitrit in starkem Ueberschusse versetzt. Ich fand, dass seine Zusammensetzung durch die Formel

$$Co(NO_2)_3 + 3(KNa)NO_2 + nH_2O$$

ausgedrückt werden kann. Es unterscheidet sich von Fischer's Salz durch den Natriumgehalt. Die Kalium- und Natriummengen sind sehr wechselnd, vertreten sich aber immer äquivalent. Aus diesem Umstande erklärt sich, dass das Kobaltgelb keine brauchbare Wägungsform des Kaliums ist.

Im zweiten Teile ist es mir gelungen zu beweisen, dass man aus Lösungen komplizierter Gemische alles Kalium in Gestalt der erwähnten Verbindung abscheiden und durch geeignete Behandlung in wägbare Form (K_2PtCl_6 oder $KClO_4$) überführen kann.

Diese Abscheidung des Kaliums gelingt gut bei Anwesenheit der häufiger vorkommenden Metalle der Gruppe der Alkalien, der alkalischen Erden sowie derjenigen der Schwefelammonium-Gruppe, welche als Chloride, Nitrate, Sulfate oder Acetate gelöst sein können.

Ammoniak muss zuvor durch Destillation mit Calciumhydrat entfernt werden, wodurch zugleich die Abscheidung etwa vorhandener Phosphorsäure erfolgt. Das wässrige Extrakt des Rückstandes ist

nach dem Ansäuern mit Essigsäure zur Abscheidung des Kaliums geeignet. —

Borsäure und Kieselsäure sind durch Abrauchen mit Fluorwasserstoff und Schwefelsäure zu entfernen.

Die Abscheidung des Kaliums erfolgt, soweit meine Erfahrungen reichen, quantitativ vollständig aus Lösungen, deren Gehalt an Kalium zwischen 0.2% und 2% schwanken kann, durch Zusatz von je 60 cc des im Folgenden beschriebenen Kobalt-Reagens auf 0.1 Kalium.

Darstellung des Reagens.

Das Reagens, welches ich zu allen folgenden Kaliumfällungen benutzte, war bereitet worden durch Auflösen von

10 g krystallisiertem essigsaurem Kobalt und
90 g reinem, kaliumfreiem Natriumnitrit.

Den gemischten Lösungen wurden 25 cc Essigsäure von 1.04 sp. Gew. zugesetzt und mit Wasser zu einem Liter verdünnt.

Das Reagens ist zwar in wohlverschlossenen Gefässen an einem kühlen Orte aufbewahrt, einige Monate haltbar, doch ist es zweckmässiger dasselbe zum Gebrauche aus zwei vorrätig gehaltenen Lösungen frisch zu bereiten, von denen die eine 20 g essigsaures Kobalt und 50 cc Essigsäure, die andere 180 g salpetrigsaures Natrium im Liter enthält. Zum Gebrauche mischt man gleiche Volumina dieser Lösungen.

Das in De Koninck's Vorschrift angegebene Kobaltchlorür oder Nitrat habe ich durch das essigsaure Salz ersetzt, weil die bei der Wechselzersetzung sich bildenden Chloride und Nitrate des Natriums in 80prozentigem Alkohol, welcher zur Verdrängung des Kobaltreagens angewandt wird, schwer löslich sind, während 100 Teile desselben ca. 25 Teile essigsaures Natrium lösen.

Fr. Gauhe hat in seiner „Untersuchung über die Bestimmungsformen des Kobalts und Nickels" (Zeitschrift für analytische Chemie, 4. Jahrg. 1865 pag. 57) festgestellt, in welchen Waschflüssigkeiten das Kobaltikaliumnitrit am wenigsten löslich ist. Meine in gleicher Richtung angestellten Versuche ergaben:

Lösungen von essigsaurem Natrium, sowie solche von sal-

petrigsaurem Natrium mit oder ohne Zusatz von Essigsäure lösten den Niederschlag merklich auf, dagegen ist er in 80prozentigem Alkohol sowie in dem Kobaltreagens so gut wie unlöslich. Zum Auswaschen fremder Salze diente also das Kobaltreagens, welches durch 80prozentigen Alkohol verdrängt wurde.

Eigenschaften des Kaliumnatriumkobaltinitrits.

Die Farbe des Niederschlags variiert von hell schwefelgelb bis orangegelb, was mit seinem variablen Wassergehalte zusammenzuhängen scheint. Bei 110° C. getrocknet zeigt er vollkommene Gewichtskonstanz. Die Bindung des chemisch gebundenen Wassers ist eine sehr feste. Mit steigender Temperatur wird die Farbe des Niederschlages dunkler, zeigt aber nach dem Abkühlen wieder das ursprüngliche hellere Gelb; im Trockenschrank bei 110° sehen die Niederschläge dunkel-orangegelb aus; von 180° an zersetzen sie sich. Der Niederschlag ist krystallinisch, doch sind die Krystalle ausserordentlich klein, wenn die Fällung in konzentrierter Lösung geschah. Sehr schöne Krystalle erhält man, wenn der Niederschlag sich aus höchst verdünnten Lösungen langsam abscheidet. Lässt man z. B. eine Lösung, welche in 5000 Teilen Wasser 1 Teil Chlorkalium enthält, mit dem fünffachen Volumen des Kobaltreagens vermischt in einem verschlossenen Stöpselglase stehen, so erhält man nach einigen Tagen schön ausgebildete mikroskopische Pyritoeder.

Wasser löst beträchtliche Mengen des gelben Salzes. Mineralsäuren und Aetzalkalien zersetzen das Kobaltgelb leicht.

Qualitative und quantitative Vorprüfung.

Wäre das Kobaltgelb eine passende Bestimmungsform des Kaliums, so müssten die Gewichte der aus gleichen Kaliummengen gefällten Niederschläge gleich sein. Es wurden deshalb je 25 cc der nachstehenden Lösungen mit 300 cc Kobaltreagens gefällt, die Niederschläge abfiltriert, mit 80prozentigem Alkohol ausgewaschen, bei 110° C. getrocknet und zur Wägung gebracht. Die Versuche ergaben folgende Resultate:

Versuche mit KCl (40 g im Liter).

		Kobaltgelb	
25 cc Lösung =	1.0 g KCl lieferten	3.1273 g	16.80 % K[1])
	dto.	3.1162 g	16.83 „ „
	„	2.9894 g	17.54 „ „
	„	2.9927 g	17.53 „ „
	„	3.0335 g	17.29 „ „
	„	3.0406 g	17.25 „ „

Versuche mit KNO_3 (15 g im Liter).

		Kobaltgelb	
25 cc Lösung =	0.375 g KNO_3	0.8398 g	17.27 % K
	dto.	0.8445 g	17.17 „ „
	„	0.8542 g	16.98 „ „
	„	0.8640 g	16.79 „ „

Versuche mit K_2SO_4 (15 g im Liter).

		Kobaltgelb	
25 cc Lösung =	0.375 g K_2SO_4	0.9594 g	14.90 % K
	dto.	0.9901 g	14.44 „ „
	„	1.0820 g	13.21 „ „
	„	1.0784 g	13.25 „ „

Anmerkung. Diese Niederschläge enthielten keine Schwefelsäure.

Aus den angeführten Zahlen ist ersichtlich, dass sich das Kalium nicht aus dem Gewicht des Kobaltgelbs ermitteln lässt. Eine qualitative Prüfung der gewonnenen Niederschläge ergab, dass sie alle beträchtliche Mengen Natrium enthielten. Dasselbe war sowohl durch die Flammenfärbung, als nach Abscheidung des Kobalts durch saures pyroantimonsaures Kalium und durch Uranyacetat nachweisbar.

Eine weitere Einsicht konnte jetzt nur durch die quantitative Analyse gewonnen werden. Zu diesem Zwecke wurden die in dem Folgenden mit A, B, C, D, E bezeichneten Niederschläge hergestellt und untersucht.

1) Die angeführten Prozente Kalium sind unter der Annahme berechnet, dass alles Kalium in die Niederschläge eingegangen ist.

I. Teil.

Quantitative Analyse.

Darstellung von Substanz A.

40 g KCl wurden zu einem Liter gelöst. Hiervon wurden 2 Portionen von je 150 cc Lösung (6.0 KCl enthaltend) mit je 1800 cc Kobaltreagens gefällt, über Nacht auf 40° C. erwärmt, morgens mit 5 cc Essigsäure versetzt und der Niederschlag nach dem Erkalten auf gewogenem Filter gesammelt. Das Auswaschen geschah mit einer 5prozentigen Lösung von salpetrigsaurem Natrium, welcher 25 cc Essigsäure von 1.04 sp. Gew. per Liter zugesetzt worden war, und wurde mit 80prozentigem Alkohol beendet. Die bei 110° C. getrockneten Niederschläge wogen

a) 18.0057 g
b) 17.8829 g.

Vereinigt bildeten sie die Analysensubstanz A.

5.0213 g wurden bei 300° zersetzt, der schwarze Rückstand mit Wasser extrahiert und die Lösung auf 250 cc verdünnt.

Bestimmung der Alkalien als Nitrate.

100 cc dieser Lösung, entsprechend 2.0085 Subst. wurden mit 5 cc Salpetersäure (1.2 sp. Gew.) in gewogener Platinschale eingedampft und die bei 180° C. getrockneten Nitrate gewogen.

Erhalten wurden 1.2598 Nitrate, entsprechend **62.72** %
25 cc Lösung ergaben 0.3151 Nitrate **62.75** %

Kaliumbestimmungen.

a) 50 cc Lösung = 1.00426 Substanz wurden 3mal mit je 5 cc Salzsäure abgeraucht, mit wenig Wasser aufgenommen und mit 10 cc Platinchloridlösung (1 : 10) eingedampft. Erhalten wurde 1.0819 K_2PtCl_6, entsprechend 17.27 % K.

b) 50 cc Lösung = 1.00426 Substanz wurden mit überschüssiger (18 % Cl_2O_7 enthaltender) Ueberchlorsäure eingedampft und ergaben 0.6137 $KClO_4$, entsprechend 17.25 % K.

Ueber diese Kaliumbestimmungsmethode siehe Th. Schlösing, Compt. rend. 73. 1269; Kraut, Z. f. a. Ch. 14, pag. 152[1]).

5.5435 Kobaltgelb wurden bei 285° C. zersetzt, der Rückstand mit Wasser extrahiert und die Lösung auf 250 cc verdünnt.

100 cc dieser Lösung = 2.2174 Substanz ergaben 2.3849 K_2PtCl_6 = 17.24% K.

25 cc Lösung = 0.55435 Substanz, mit Ueberchlorsäure abgedampft ergaben 0.3378 $KClO_4$ = 17.20% K.

Das Mittel der Kaliumbestimmungen ist also 17.24% K, entsprechend 44.59% KNO_3.

Das Natrium ergiebt sich aus den Nitraten nach Abzug des auf Kaliumnitrat berechneten Kaliums wie folgt:

62.72% Nitrate
44.59% KNO_3
18.13% $NaNO_3$ = 4.90% Na.

Kobaltbestimmung.

Das bei der Zersetzung von 5.0213 Kobaltgelb bei 300° und Auslaugen mit siedendem Wasser erhaltene Oxyd wurde im Wasserstoffstrome nach Rose geglüht und lieferte 0.6461 Co = 12.87% Co; 1.0623 mit Kalilauge in der Platinschale zersetztes Kobaltgelb ergab nach dem Abfiltrieren und Glühen des im Wasserstoff reduzierten Oxydes 0.1375 Co = 12.94% Co.

Das Mittel beider Bestimmungen ergiebt 12.91% Kobalt.

Stickstoffbestimmung nach Devarda.

(Reduktion der salpetrigen Säure zu NH_3 in alkalischer Lö-

1) Um gute Resultate nach der Perchloratmethode zu erhalten, empfehle ich folgendermassen zu verfahren. Man dampft die mit überschüssiger Perchlorsäure versetzte Lösung zur Entfernung des Wassers ab, bis weisse Nebel der Ueberchlorsäure auftreten und lässt den Salzrückstand dann noch 2 Stunden auf lebhaft siedendem Wasserbade. Hierauf rührt man mit absolutem Alkohol (sp. G. 0.796) an und wäscht aus bis jede Spur saurer Reaktion verschwunden ist, wovon man sich mit etwas Lacmoidlösung überzeugt. Selbstverständlich muss die Perchlorsäure vollkommen rein, vor allen Dingen schwefelsäurefrei sein, sie darf mit wenig Chlorcalcium oder Chlormagnesium zur Trockne verdampft keinen in absolutem Alkokol unlöslichen Rückstand hinterlassen.

sung[1]).) 0.5015 g Substanz wurden in einem 600 cc fassenden Erlenmeyer mit 100 cc 18 %iger Natronlauge zersetzt mit 100 cc Wasser verdünnt, 10 cc 50prozentiger Alkohol zugefügt und 7 g der Aluminium-Legierung $\left\{\begin{array}{l} 55\,\% \text{ Al} \\ 50\ \text{„ Cu} \\ 5\ \text{„ Zn} \end{array}\right.$ zugegeben. Das Ammoniak wurde in $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure überdestilliert.

Vorgeschlagen wurden	101.94 cc $^1/_{10}$ Normalsäure
Zurücktitriert mit	36.56 „ $^1/_{10}$ Lauge
Gesättigt	65.38 cc $^1/_{10}$ Schwefelsäure

$= 0.09175$ N $= 18.30\,\%$ N.

0.5359 Kobaltgelb, ebenso behandelt, ergaben folgendes Resultat:

Angewandte $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure	100.00
Zurücktitriert $^1/_{10}$ Lauge	30.30
Gesättigt sind $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure	69.70 cc

$= 0.0979$ N $= 18.26\,\%$ N, im Mittel $18.28\,\%$ N.

Glüht man die Substanz mit Kieselsäure oder Boraxglas, so verflüchtigen sich Wasser, salpetrige Säure und Sauerstoff (zum Teil), während Kalium, Natrium und Kobalt als kieselsaure resp. borsaure Salze zurückbleiben. Es ergiebt sich daraus eine wertvolle Kontrolle der bestimmten Elemente.

0.5050 Kobaltgelb nahmen beim Glühen mit Kieselsäure 0.2859 g ab, also betragen die entweichenden Stoffe ($N_2O_3 + H_2O + O$) = 56.56 %.

0.5064 Kobaltgelb mit Boraxglas geglüht ergaben einen Gewichtsverlust von 0.2861 = 56.50 % $N_2O_3 + H_2O + O$.

0.4105 Kobaltgelb verloren 0.2319 g = 56.49 %. Im Mittel beträgt der Glühverlust 56.51 % ($N_2O_3 + H_2O + O$).

Berechnet man aus den Analysenzahlen den Rückstand, der beim Glühen mit Kieselsäure oder Boraxglas zurückbleiben musste, so erhält man folgendes:

12.91 % Co	bleiben zurück	als	16.39 % CoO
17.24 „ K	„ „	„	20.77 „ K_2O
4.90 „ Na	„ „	„	6.60 „ Na_2O

Der fixe Rückstand sollte betragen 43.76 %

1) Z. f. a. Ch. 33, p. 113.

Für ($H_2O + N_2O_3 + O$) bleiben übrig 56.24%

Berechnet: 56.24% Glühverlust

Gefunden: 56.51 „ „

Zusammenstellung der Resultate der Substanz A.

Zur Berechnung wurden die folgenden Atomgewichte verwandt

O = 16.00
N = 14.04
Na = 23.04
K = 39.13
Co = 59.36 Cl Winkler. Z. a. Ch. 34, 262.

Gefunden:		
	Co	12.91%
	K	17.24 „
	Na	4.90 „
	NO_2	59.94 „
	H_2O (Diff.)	5.01 „
		100.00%

Berechnet man die Nitrite aus den angegebenen Prozentzahlen, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung des Niederschlages:

$Co(NO_2)_3$	42.95
KNO_2	37.53
$NaNO_2$	14.69
H_2O (Diff.)	4.83
	100.00

Sieht man vom Wassergehalt ab, so stimmt dieser Befund auf die rationelle Formel $Co(NO_2)_3$, $3RNO_2$, in welcher R sich in äquivalentem Verhältnis vertretende Mengen von Kalium und Natrium bedeutet. Um die Uebereinstimmung mit Fischer's Salz zu zeigen, setzt man in die obige Formel für R

das gefundene Kalium 17.24
und für 4.90% Na die ihm äquivalente Menge Kalium 8.32
R = 25.56

ein, dann ergeben sich die folgenden Zahlen:

	Substanz A wasserfrei	Fischer's Salz wasserfrei
Co	13.11 %	13.10 %
N	18.57 „	18.60 „
O	42.36 „	42.39 „
R	25.96 „ K	25.91 „
	100.00 %	100.00 %

Berücksichtigt man den Wassergehalt der bei 110° bis zu konstantem Gewicht getrockneten Substanz A, so entspricht deren Zusammensetzung annähernd der Formel mit $2^1/_2$ Molekülen Wasser.

	Gefunden	Berechnet
$Co(NO_2)_3$	41.53	41.53
$3KNO_2$	53.80	53.74
$2^1/_2H_2O$	4.67	4.73
	100.00	100.00

Substanz B.

Darstellung.

In 100 cc Chlorkaliumlösung, 4 g KCl enthaltend liess man 1200 cc Kobaltreagens unter Umrühren einfliessen. Die Fällung blieb über Nacht bei 40° C. stehen, wurde morgens mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt und nach dem Erkalten filtriert. Das Kobaltgelb wurde zuerst mit dem Reagens, dann mit 80prozentigem Alkohol ausgewaschen und bei 110° C. bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

Bestimmung der Alkalien als Nitrate.

4.2044 Kobaltgelb wurden bei 300° C. zersetzt, der schwarze Rückstand mit Wasser extrahiert und die Lösung auf 250 cc verdünnt.

a) 50 cc Lösung, entsprechend 0.8408 Subst. wurden mit 5 cc Salpetersäure abgedampft und die Nitrate bei 140° C. getrocknet. Erhalten 0.5339 ($KNO_3 + NaNO_3$).

b) 50 cc Lösung wie a) behandelt ergaben

0.5341 ($KNO_3 + NaNO_3$).

Im Mittel wurden gefunden:

$0.5340\ (KNO_3 + NaNO_3) = 63.5\,\%$ Nitrate.

Bestimmung des Kaliums.

50 cc obiger Lösung wurden mit Salzsäure abgeraucht, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Platinchloridlösung eingedampft. Erhalten: $0.8552\ K_2PtCl_6 = 16.31\,\%$ K.

50 cc Lösung mit $HClO_4$ (18 %) abgedampft und das gefällte Kaliumperchlorat zur Wägung gebracht, ergaben:

$0.4860\ KClO_4$ entsprechend $16.31\,\%$ K.

Berechnung des Natriums.

Nitrate $(KNO_3 + NaNO_3)$		63.50 %
16.31 K liefern KNO_3		42.19 „
	$NaNO_3$	21.31 %
	Na =	5.77 %

Kobaltbestimmungen in B.

4.2044 Kobaltgelb wurden bei 300° C. zersetzt und der Rückstand mit Wasser extrahiert. Das dabei erhaltene Kobaltoxyd wurde nach Rose zu metallischem Kobalt reduziert. Erhalten: 0.5560 g Co entsprechend 13.22 % Co.

1.0787 Kobaltgelb, mit Kalilauge zersetzt, filtriert und das ausgewaschene Oxyd im Wasserstoffstrom geglüht, ergaben 0.1431 Co, entsprechend 13.27 % Co. Mittel der Bestimmungen 13.25 % Co.

Stickstoffbestimmung nach Devarda.

a) 0.4990 Kobaltgelb B wurde wie A behandelt.

Vorgeschlagen	100 cc	$^1/_{10}$ Normalschwefelsäure
Zurücktitriert mit	33.30 „	$^1/_{10}$ Normallauge
Gesättigt	66.67 cc	$^1/_{10}$ Normalschwefelsäure

entsprechend $0.09360\ N = 18.76\,\%$ N.

b) 0.50 Substanz ebenso behandelt

Vorgeschlagen	100 cc	$^1/_{10}$ Normalschwefelsäure
Zurücktitriert	33.17 „	$^1/_{10}$ Lauge
Gesättigt	66.83 cc	$^1/_{10}$ Normalschwefelsäure

entsprechend $0.09383\ N = 18.77\,\%\ N = 61.55\,\%\ NO_2$.

Bestimmung von ($H_2O + N_2O_3 + O$) durch Glühen der Substanz mit SiO_2 und B_2O_3.

a) 0.3998 g Kobaltgelb mit Kieselsäure geglüht verlor an Gewicht 0.2243 g = 56.10 % ($H_2O + N_2O_3 + O$).

b) 0.4824 Substanz, mit Boraxglas geglüht ergaben 0.2716 Gewichtsverlust = 56.15 % ($H_2O + N_2O_3 + O$).

Zusammenstellung der Resultate der Substanz B.

Co	13.25
Na	5.77
K	16.31
N	18.77
O	42.79
H_2O (Differenz)	3.11
	100.00

Berechnet man den Gesamtstickstoff auf NO_2, so ergiebt sich folgendes:

Co	13.25
Na	5.77
K	16.31
NO_2	61.56
(Unbest.) H_2O	3.11
	100.00

Hieraus berechnet sich:

$Co(NO_2)_3$	44.09
KNO_2	35.51
$NaNO_2$	17.29
H_2O (Differenz)	3.11
	100.00

Beim Glühen mit Kieselsäure mussten als kieselsaure Salze zuzückbleiben die folgenden Oxyde:

CoO	16.82 %
K_2O	19.65 „
Na_2O	7.77 „
	44.24 %

Was an hundert fehlt ist beim Glühen entwichen: (H_2O + N_2O_3 + O) und beträgt 55.76 %, gefunden 56.13 %.

Sieht man vom Wassergehalt ab und setzt für das Natrium (5.77) die äquivalente Menge Kalium (9.80) ein, so ergiebt sich:

	Substanz B wasserfrei	Fischers Salz: 3 KNO_2, $Co(NO_2)_3$ wasserfrei
Co	13.13	13.10
N	18.60	18.60
O	42.40	42.39
R	25.87	K 25.91
	100.00	100.00

Berücksichtigt man dagegen den Wassergehalt der bei 110° bis zu konstantem Gewicht getrockneten Substanz, so passt sich deren Zusammensetzung am besten der Formel $Co(NO_2)_3$, $3KNO_2$ + $1^1/_2$ H_2O an.

Berechnet:		Gefunden:
42.33	$Co(NO_2)_3$	42.39
54.77	$3KNO_2$	54.62
2.90	$1^1/_2H_2O$	2.99
100.00		100.00

Analyse von Substanz C.

Darstellung.

In zwei Portionen von je 300 cc Kobaltreagens liess man 25 cc Chlorkaliumlösung (1 KCl enthaltend) einfliessen. Die Fällung blieb bei 40° C. 12 Stunden stehen. Es wurden einige Kubikcentimeter Essigsäure zugesetzt und nach mehrstündigem Stehen in der Kälte filtriert. Das Auswaschen geschah mit 80prozentigem Alkohol, bis das Filtrat durch Schwefelammonium nicht mehr gebräunt wurde. Es wurde erhalten a) 3.1768 Kobaltgelb,

b) 3.1571 „ ,

welche gut gemischt zur Analyse verwendet wurden.

Bestimmung der Alkalien als Nitrate.

2.3619 Kobaltgelb wurden bei 300° C. zersetzt, mit heissem Wasser ausgelaugt und die Lösung auf 250 cc gebracht.

a) 50 cc Lösung = 0.47238 Substanz lieferten mit Salpetersäure abgedampft 0.3042 ($KNO_3 + NaNO_3$).

b) 50 cc Lösung = 0.47238 ergaben, ebenso behandelt 0.3038 $KNO_3 + NaNO_3$, Mittel = 0.3040 $KNO_3 + NaNO_3$ = 64.35 % Nitrate.

Bestimmung des Kaliums.

a) 50 cc Lösung = 0.47238 Substanz mit HCl abgeraucht und mit Platinchlorid eingedampft lieferten 0.4970 g $2KCl, PtCl_4$ = 16.87 % K.

b) 50 cc Lösung, mit Ueberchlorsäure behandelt, ergaben 0.2812 $KClO_4$ = 16.81 % K, im Mittel: 16.84 % K.

Das Natrium ergiebt sich wie folgt:

$KNO_3 + NaNO_3$	64.35 %
KNO_3	43.54 „
$NaNO_3$	20.81 % entsprechend 5.63 % Na.

Kobaltbestimmung.

3.7141 Kobaltgelb lieferten, bei 300 ° C. zersetzt und wie früher beschrieben behandelt, 0.4925 Co = 13.26 % Co.

Stickstoffbestimmung nach Devarda.

a) 0.4311 Kobaltgelb wurden mit 100 cc 18prozentiger Natronlauge zersetzt und nach Devarda mit 7 g Aluminiumkupferzinklegierung reduziert etc.

Vorgeschlagen	100 cc	$^1/_{10}$ Normalschwefelsäure
Zurücktitriert mit	42.63 „	$^1/_{10}$ Lauge
Gesättigt sind	57.37 „	$^1/_{10}$ Normalsäure

= 0.08055 N = 18.68 % N.

b) 0.4300 Kobaltgelb wurden ebenso behandelt

Vorgeschlagen	100.00 cc	$^1/_{10}$ Normalschwefelsäure
Zurücktitriert	42.83 „	$^1/_{10}$ Lauge
Gesättigt	57.17 „	$^1/_{10}$ Säure

= 0.080207 N = 18.67 % N.

Bestimmung des Glühverlusts mit Kieselsäure und Boraxglas.

a) 0. 4155 Substanz wurden mit Kieselsäure innig gemischt geglüht und erlitten einen Gewichtsverlust von 0.2316 g = 55.74% ($N_2O_3 + H_2O + O$).

b) 0.5195 Substanz mit Boraxglas geglüht verloren 0.2094 g = 55.76% ($N_2O_3 + H_2O + O$). Im Mittel 55.75% ($N_2O_3 + H_2O + O$).

Zusammenstellung der in der Substanz C gefundenen Bestandteile.

Co	13.26
Na	5.63
K	16.84
NO_2	61.25
Differenz H_2O	3.02
	100.00

Aus vorstehenden Zahlen berechnet sich:

Co	13.26
Na	5.63
K	16.84
N	18.68
O	42.57
H_2O	3.02
	100.00

Bindet man die salpetrige Säure an Co und die Alkalien, so erhält man folgende Zusammenstellung:

$Co(NO_2)_3$	44.11
KNO_2	36.65
$NaNO_2$	16.89
H_2O Unbest.	2.35
	100.00

Beim Glühen mit Kieselsäure konnten sich nicht verflüchtigen:

CoO	16.83
K_2O	20.28
Na_2O	7.59
	44.70% fixer Rückstand.

Es ergeben sich also 55.30 % ($H_2O + O + N_2O_3$)
gefunden: 55.70 % dto.

Sieht man von dem Wassergehalt ab, so berechnet sich: (für das Natrium 5.63 die äquivalente Kaliummenge 9.56 eingesetzt)

		Die Formel verlangt
Co	13.14	13.10
R	26.16	K 25.91
N	18.51	18.60
O	42.19	42.39
	100.00	100.00

Darstellung der Analysensubstanz D.

200 cc wässrige Chlorkaliumlösung (40 g KCl im Liter), entsprechend 8 g KCl wurden mit 2 Liter Reagens gefällt. Die Fällungen wurden 16 Stunden bei 40° C. erhalten, 5 cc Essigsäure zugesetzt und der Niederschlag nach dem Erkalten auf gewogenem Filter gesammelt. Das Kobaltgelb wurde zuerst mit 125 cc einer 5prozentigen Natriumnitritlösung, welche per Liter 25 cc Essigsäure enthielt, ausgewaschen, dann mit 50 cc derselben Lösung, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war. Obwohl das Filtrat hierbei gelb blieb, so liess sich in demselben mit Schwefelammonium direkt kein Kobalt nachweisen, aber deutlich nach dem Kochen mit Kalilauge. Das Auswaschen wurde daher mit 80prozentigem Alkohol fortgesetzt und beendet, als letzterer keine Reaktion auf Kobalt mehr zeigte. Der wässrige Alkohol wurde durch absoluten verdrängt und der Niederschlag bei 110° C. bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Er wog nach 2stündigem Trocknen 22.4419 g,
nach weiteren 6 Stunden 22.4414 g.

Analyse der Substanz D. Bestimmung der Alkalien (K, Na).

5.0424 g Kobaltgelb wurden bei 300° C. zersetzt, der schwarze Rückstand mit Wasser extrahiert, filtriert und die Lösung auf 250 cc verdünnt. 100 cc dieser Lösung = 2.0169 Substanz lieferten 1.2820 Nitrate = 63.56 % ($NaNO_3 + KNO_3$).

Bestimmung des Kaliums.

5.4726 g Kobaltgelb wurden bei 280° C. zersetzt, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und die Lösung auf 250 cc gebracht.

a) 100 cc Lösung (entsprechend 2.1890 Substanz, lieferten 1.4075 $KClO_4$ entsprechend 18.16% K.

b) 100 cc Lösung lieferten 2.4925 K_2PtCl_6 = 18.26% K, im Mittel 18.21% K.

Das Natrium ergiebt sich folgendermassen:

$NaNO_3 + KNO_3$	63.56%
18.21% K entsprechen KNO_3	47.08 „
$NaNO_3$	16.48%,

enthaltend 4.46% Na.

Kobaltbestimmungen.

a) 5.4726 Kobaltgelb ergaben 0.7067 Co = 12.91% Co.

b) 5.0424 Kobaltgelb lieferten metallisches Kobalt 0.6536 = 12.96% Co, im Mittel 12.94% Co.

Stickstoffbestimmungen durch Reduktion in saurer Lösung nach Ulsch.

a) 0.5725 Substanz wurden in einem Erlenmeyer mit 10 cc 10prozentiger Kupfervitriollösung 30 cc Schwefelsäure (1 vol SO_4H_2 + 2 vol H_2O) und 7 g Ferrum hydrogenio reductum versetzt. Nachdem die Reduktion eine halbe Stunde in der Kälte vor sich gegangen war, wurde noch 10 Minuten im Sieden erhalten. Dem Verspritzen wurde durch Einhängen eines birnförmigen Glasstopfens vorgebeugt. Nach dem Erkalten wurde mit 100 cc 18prozentiger Natronlauge versetzt, mit 100 cc Wasser verdünnt und das gebildete Ammoniak in $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure überdestilliert. Gesättigt waren 75.15 cc $^1/_{10}$ Normalsäure, entsprechend 0.1055 N = 18.43% N.

b) 0.5009 g Substanz, in gleicher Weise behandelt, ergaben eine Ammoniakmenge, welche 65.63 cc $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure zu sättigen vermochte, entsprechend 0.09214 N = 18.40% N.

c) 0.6067 g Substanz ergaben die zur Neutralisierung von

79.58 cc $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure nötige Ammoniakmenge, entsprechend 0.11173 N = 18.42% N.

Der Stickstoff wurde dann auch nach der Methode von Devarda bestimmt (Reduktion in alkalischer Lösung).

d) 0. 5306 Substanz

Angewandt	100	cc $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure
Zurücktitriert mit	30.33	„ $^1/_{10}$ Normallauge
Gesättigt sind	69.67	„ $^1/_{10}$ Normalsäure

entsprechend 0.09782 N = 18.43% N.

Mittel der Bestimmungen: 18.42% N, entsprechend 60.40% NO_2.

Bestimmung von ($H_2O + N_2O_3 + O$).

a) 0.3950 g Substanz, innig mit SiO_2 gemischt und geglüht verloren 0.2158 g an Gewicht = 54.63%.

b) 0.5256 g, mit Boraxglas gemischt und geglüht, ergaben eine Gewichtsabnahme von 0.2893 g = 55.04%.

Wasserbestimmung in Substanz D nach Art der organischen Elementaranalyse.

a) 1.3021 g Substanz wurden im Platinschiffchen in einer Verbrennungsröhre, welche völlig mit reduzierten Kupferspiralen angefüllt war, im getrockneten Luftstrom geglüht und lieferten 0.0581 Wasser.

b) 1.5414 Substanz, ebenso geglüht, ergaben 0.0685 Wasser.

Um sicher zu gehen, wurde ein blinder Versuch (d. h. ohne Substanz) mit denselben Apparaten ausgeführt. Die in derselben Zeit ausgeführte Glühung im Luftstrom ergab 0.0104 Wasser. Hiernach ergaben die oben angeführten 1.3021 g Substanz.

Versuch a) 0.0581—0.0104 g = 0.0477 H_2O = 3.66% Wasser.

b) 1.5414 Substanz lieferten mit derselben Korrektion 0.0581 H_2O = 3.77% H_2O, im Mittel also 3.71% H_2O.

Anmerkung. In der Zusammenstellung werde ich das aus der Differenz sich ergebende Wasser benutzen, was mit dem gefundenen genügend übereinstimmt.

Uebersicht über die in Substanz D gefundenen Resultate.

Co	12.94
Na	4.46
K	18.21
NO_2	60.40
H_2O (Differenz)	3.99
	100.00

Hieraus ergiebt sich:

	Co	12.94 %
	Na	4.46 „
	K	18.21 „
	N	18.42 „
	O	41.98 „
Unbest.	H_2O	3.99 „
		100.00 %

Bindet man die salpetrige Säure an die oben angegebenen Mengen von Co, K, Na, so erhält man:

$Co(NO_2)_3$	43.04 %
KNO_2	39.63 „
$NaNO_2$	13.38 „
H_2O (als Rest)	3.95 „
	100.00 %

Setzt man für das Natrium die ihm äquivalente Menge Kalium ein und berechnet auf wasserfreies Salz so erhält man:

	Substanz D	Berechnet
Co	13.05	13.10
R	26.00	K 25.91
N	18.58	18.60
O	42.37	42.39
	100.00	100.00

Unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der bei 110° C. bis zu konstantem Gewicht getrockneten Verbindung entspricht deren Zusammensetzung annähernd der Formel:

$Co(NO_2)_3$ $3KNO_2 + 2H_2O$.

	Gefunden		Berechnet
$Co(NO_2)_3$	41.74		41.93
$3R(NO_2)$	54.43	$3K(NO_2)$	54.25
$2H_2O$ (Diff.)	3.83		3.82
	100.00		100.00

Darstellung der Substanz E.

Von einer Chlorkaliumlösung, welche 40 g KCl im Liter enthielt, wurden 4 Portionen von je 25 cc (1 g KCl entsprechend) mit je 300 cc Kobaltreagens gefällt. Die Fällungen wurden 6 Stunden bei 40° C. erhalten und blieben die Nacht über in der Kälte stehen. Die abfiltrierten Niederschläge wurden 2 Mal mit 5prozentiger Natriumnitritlösung, dann mit 80prozentigem und schliesslich mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Sie wogen bei 110° C. getrocknet:

a)	2.9894 g	17.54 % K
b)	2.9927 „	17.53 „ „
c)	3.0335 „	17.29 „ „
d)	3.0406 „	17.25 „ „
Mittel von a) b) c) d)		17.40 „ „

Die neben dem Gewicht der Niederschläge angeführten Prozente Kalium sind unter der Annahme berechnet, dass alles Kalium in den Niederschlag eingegangen ist. Sie würden dann im Mittel 17.40 % K enthalten. Das Gemisch von a) b) c) d), die Substanz E enthält auch nach der Analyse 17.41 % K.

Analyse.

Bestimmung der Alkalien als Nitrate.

11.8049 Substanz wurden bei 240° C. zersetzt. Der aus Kobaltoxyd und Alkalinitrit bestehende Rückstand mit heissem Wasser extrahiert und die wässrige Lösung auf 500 cc verdünnt.

a) 50 cc Lösung, entsprechend 1.18049 Substanz, wurden in gewogener Platinschale mit 5 cc Salpetersäure abgedampft. Die bei

180° C. getrockneten Nitrate wogen 0.7439 g = 63.02% Nitrate.

b) 100 cc Lösung, entsprechend 2.36098 Substanz, lieferten 1.4897 Nitrate = 63.10% Nitrate.

Bestimmung des Kaliums.

a) Je 50 cc Lösung = 1.18049 Substanz wurden 4 Mal mit 5 cc Salzsäure zur Trockne gedampft. Der Rückstand, in wenig Wasser gelöst und mit Platinchlorid eingedampft lieferte bei zwei Versuchen:

a) 1.2876 K_2PtCl_6

b) 1.2880 „

Das Mittel 1.2878 K_2PtCl_6 entspricht 17.49% K.

b) 100 cc Lösung = 2.3609 Substanz wurden mit 10 cc 18prozentiger Perchlorsäure auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Der Salzrückstand wurde mit absolutem Alkohol behandelt und das perchlorsaure Kalium auf gewogenem Filter gesammelt. Bei zwei Versuchen wurde erhalten:

a) 1.4500 $KClO_4$

b) 1.4502 „ .

Im Mittel wurden also 1.4501 $KClO_4$ = 17.34% K gefunden. Das Mittel der 4 Kaliumbestimmungen ergiebt 17.41% K.

Das Natrium berechnet sich, wie folgt:

$KNO_3 + NaNO_3$	63.10%
17.41 K entsprechen KNO_3	45.02 „
$NaNO_3$	18.08%
entsprechend	4.90% Na.

Bestimmung des Kobalts.

11.8049 Kobaltgelb hatten bei der Zersetzung 2.1167 Oxyd ergeben. Hiervon wurden im Wasserstoffstrome geglüht und zu metallischem Kobalt reduziert

a) 0.5745 g Oxyd, und lieferten 0.4149 Co; im Oxyd sind also 72.22% Co.

b) 0.9942 g Oxyd lieferten 0.7170 Co; hiernach sind im Kobaltoxyd 72.12% Co.

Das Kobaltoxyd enthält also im Mittel 72.17 % Co.

Auf die ursprüngliche Substanz bezogen ergiebt dieses einen Gehalt von 12.94 % Co.

Zusammenstellung der Resultate in der Substanz E.

	Co	12.94
	Na	4.90
	K	17.41
	NO_2	60.38
(Unbest.)	H_2O	4.37
		100.00
	Co	12.94
	Na	4.90
	K	17.41
	N	18.41
	O	51.97
	H_2O Differenz	4.37
		100.00

Gruppiert man wieder die Basen mit der Säure zu Salzen, so erhält man folgende prozentische Zusammensetzung

$Co(NO_2)_3$	43.04
KNO_2	37.90
$NaNO_2$	14.69
H_2O	4.37
	100.00

Setzt man für das gefundene Natrium die äquivalente Menge Kalium ein, so erhält man für die wasserfreie Verbindung

	Substanz E	Fischer's Salz verlaugt
Co	13.06	13.10 %
R	25.98	K 25.91 „
N	18.59	18.60 „
O	42.37	42.39 „
	100.00	100.00 %

Berücksichtigt man den Wassergehalt, der bei 110° C. getrockneten Substanz, so gelingt es nicht denselben in ein einfaches rationales Verhältnis zur Formel zu bringen. Vielleicht ist die Substanz hiernach ein Gemisch von Kobaltgelb mit $2H_2O$ und solchem mit $2^1/_2H_2O$.

	Berechnet		Gefunden
$Co(NO_2)_3$	41.93		41.61
$3KNO_2$	54.25	$3\,RNO_2$	54.16
$2H_2O$	3.82		4.23
	100.00		100.00
$Co(NO_2)_3$	41.53		41.61
$3KNO_2$	53.74	$3\,RNO_2$	54.16
$2^1/_2H_2O$	4.73		4.23
	100.00		100.00

Aus dem angeführten Analysenmaterial ist ersichtlich, dass die prozentische Zusammensetzung des Salzes

$$Co(NO_2)_3,\ 3(KNa)\ NO_2 + n\,H_2O$$

ganz erheblich schwankt. Besonders wechselnd ist der Gehalt an Kalium und Natrium, doch ist die Konstanz des atomistischen Verhältnisses $Co(NO_2)_3 : 3\left(\frac{K}{Na}\right) NO_2$ ausser allem Zweifel. Dass der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser in Fischer's Salz beträchtlich schwankt, ist schon von Sadtler (Gmelin, Anorg. Chemie, 6. Aufl. III, 509) gefunden worden. Meistens scheint der Niederschlag, welcher bei den Kaliumfällungen entsteht, nach dem Trocknen bei 110° C., 2—$2^1/_2$ Moleküle Wasser zu enthalten, oder ein Gemenge der Salze mit 2 und $2^1/_2$ Molekülen zu sein. Auch $1^1/_2$ Moleküle H_2O habe ich gefunden. Als wichtig für den zweiten Teil der Arbeit ist noch hervorzuheben, dass bei genügendem Ueberschuss des Kobaltreagens das Kalium mit quantitativer Genauigkeit als Kaliumnatriumkobaltinitrit aus seinen Lösungen ausgefällt wird (Analyse E).

II. Teil.

Wenn sich auch aus den früher dargelegten Gründen das Kobaltgelb selbst nicht als Wägungsform des Kaliums eignet, so kann man doch aus Lösungen sehr komplizierter Gemische alles Kalium in Gestalt dieser gelben Verbindung abscheiden, in welchen eine direkte Abscheidung des Kaliums mittels Platinchlorid oder Perchlorsäure nicht ausführbar ist. Durch Erhitzen auf 300° C., Auslaugen des Rückstandes mit Wasser und Eindampfen mit Platinchlorid oder Ueberchlorsäure lässt sich das Kalium dann leicht in wägbare Form überführen.

Im Folgenden habe ich Metalllösungen aus der Gruppe der Alkalien, alkalischen Erden und der durch $(NH_4)_2S$ fällbaren Metalle daraufhin untersucht, ob die Bestimmung des Kaliums in ihrer Gegenwart gelingt, ohne dass eine vorherige Abscheidung des betreffenden Metalles nötig ist. Es hat dies insofern praktische Bedeutung, als beim gewöhnlichen Gang der Analyse zur Abscheidung der genannten Metalle Ammoniumsalze NH_4Cl; $(NH_4)_2CO_3$; $(NH_4)_2S$ u. a. eingeführt werden, welche entfernt werden müssen, ehe eine korrekte Prüfung auf Kalium nach den üblichen Methoden möglich ist.

Das Kalium kann auf Grund dieser Versuche bei Abwesenheit von Ammoniak in Gegenwart der meisten Metalle der erwähnten Gruppen direkt nachgewiesen und nach Ueberführung in Kobaltikaliumnatriumnitrit quantitativ bestimmt werden.

Die zu prüfenden Lösungen dürfen keine wesentlichen Mengen freier Mineralsäuren enthalten, doch ist die Gegenwart von Essigsäure sogar vorteilhaft. Man genügt diesen Anforderungen leicht, indem man die Säuren verdampft, oder wo dies nicht angängig ist durch Zusatz von essigsaurem Natrium.

Ist der Kaliumgehalt einer Lösung unbekannt, so versetzt man dieselbe mit einem starken Ueberschusse des Kobaltreagens. Soll die Fällung vollständig sein, so muss die Flüssigkeit über dem Niederschlag tief bierbraun erscheinen, denn derselbe ist nur in einem beträchtlichen Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich. Zur Ausfällung von 1 g KCl fand ich 300 cc des beschriebenen Reagens ausreichend. In diesem Verhältnis habe ich die Ueberschüsse des Reagens bei den folgenden Bestimmungen bemessen.

Bestimmung des Kaliums in KCl.

a) Zersetzung des Kobaltgelbs durch Salzsäure.

1.0012 g KCl wurden in 25 cc Wasser gelöst und mit 300 cc Kobaltreagens gefällt. Die Fällungen blieben über Nacht bei 40° C. stehen. Morgens wurden einige Tropfen Essigsäure zugefügt, das Kobaltgelb filtriert, 3mal mit dem Reagens ausgewaschen und letzteres durch 80prozentigen Alkohol verdrängt. Das bei 110° C. getrocknete Kobaltgelb wog 3.0304 g, woraus sich ein Kaliumgehalt des Niederschlages von 17.33% K berechnet. Das Kobaltgelb wurde vom Filter sorgfältig in eine Porzellanschale übergeführt und mit Salzsäure bei Wasserbadhitze zersetzt. Das Filter wurde in einem Platintiegel eingeäschert und mit Wasser extrahiert. Die wässrige Lösung des nach dem Abdampfen mit Salzsäure gebliebenen Rückstandes und die durch Auslaugen der Filterasche erhaltene wurden mit 20 cc 18prozentiger Ueberchlorsäure eingedampft. Das Kaliumperchlorat wurde mit absolutem Alkohol ausgewaschen bis im Filtrate durch Schwefelnatrium kein Kobalt mehr nachzuweisen war. Das perchlorsaure Kobalt, welches sich bildet, ist in absolutem Alkohol leicht löslich.

Erhalten:	1.8524 $KClO_4$
Berechnet:	52.46% K
Gefunden:	52.24 „ „

b) Zersetzung des Kobaltgelbs durch Erhitzen (300° C.)

1.0019 KCl mit 300 cc Reagens gefällt, ergaben bei 110° C. getrocknetes Kobaltgelb 3.0408 g. Der Niederschlag wurde in einem

Porzellanschälchen bei 300° C. zersetzt, mit Wasser extrahiert und von dem ausgeschiedenen Kobaltoxyd abfiltriert. Ebenso wurde die Asche des in einem Platintiegel eingeäscherten Filters mit Wasser ausgelaugt und die vereinigten Lösungen mit Ueberchlorsäure abgedampft. Erhalten: 1.8575 $KClO_4$.

Berechnet:	52.46 % K
Gefunden:	52.35 „ „

Kaliumbestimmung in KNO_3.

a) Zersetzung mit HCl.

1.3585 g KNO_3 wurden in 25 cc Wasser gelöst, mit 300 cc Reagens ausgefällt und lieferten 3.0779 Kobaltgelb. Mit Salzsäure zersetzt und wie oben beschrieben weiterbehandelt wurden 1.8576 $KClO_4$ erhalten.

Berechnet:	38.67 % K
Gefunden:	38.60 „ „

b) Zersetzen des Kobaltgelbs durch Erhitzen auf 300° C.

1.3624 KNO_3 in 25 cc Wasser gelöst, mit 300 cc Reagens gefällt, ergaben 3.1008 Kobaltgelb. Bei 300° zersetzt lieferte der wässrige Auszug mit Perchlorsäure: 1.8581 $KClO_4$.

Berechnet:	38.67 % K
Gefunden:	38.52 „ „

Kaliumbestimmungen in K_2SO_4.

a) Zersetzung mit HCl.

1.1695 g K_2SO_4 wurden mit 300 cc Reagens gefällt. Der Niederschlag zur Entfernung aller Schwefelsäure sehr sorgfältig mit dem Reagens ausgewaschen und letzteres durch 80prozentigen Alkohol verdrängt. Mit Salzsäure zersetzt und dann mit Perchlorsäure abgedampft, wurden 1.8588 $KClO_4$ zur Wägung gebracht.

Berechnet:	44.91 % K
Gefunden:	44.87 „ „

b) Zersetzung durch Erhitzen auf 300° C.

1.1683 K_2SO_4 wurden wie oben ausgefällt und 3.0599 Kobaltgelb (bei 110° C. getrocknet) erhalten. Hiervon 1.3426 auf 300° C. erhitzt und wie früher beschrieben weiterbehandelt ergaben: 0.8073 $KClO_4$.

Berechnet:	44.91% K
Gefunden:	44.48 „ „

Kaliumbestimmungen bei Gegenwart von $BaCl_2 + 2aq$.

10 g krystallisiertes $BaCl_2 + 2aq$ und 10 g KCl wurden in Wasser gelöst und zu einem Liter verdünnt.

a) 25 cc dieser Lösung (entsprechend 0.25 KCl) wurden mit 125 cc Kobaltreagens gefällt. Das zuerst mit dem Reagens, dann mit 80prozentigem Alkohol ausgewaschene und bei 110° C. getrocknete Kobaltgelb wog 0.9255 g.

Hiervon wurden 0.8915 g bei 300° C. zersetzt, mit Wasser extrahiert und die Lösung mit Perchlorsäure eingedampft. Erhalten: 0.4457 $KClO_4$.

Berechnet:	52.46% K
Gefunden:	52.26 „ „

b) 25 cc Lösung (entsprechend 0.25 KCl) wurden mit 125 cc Kobaltreagens gefällt. Das abfiltrierte, ausgewaschene und bei 110° C. getrocknete Kobaltgelb wog 0.9268 g.

Von demselben wurden 0.8889 g mit Salzsäure zersetzt und mit überschüssiger Ueberchlorsäure eingedampft. Erhalten: 0.4449 $KClO_4$.

Berechnet:	52.46% K
Gefunden:	52.40 „ „

Kaliumbestimmungen bei Gegenwart von $CaCl_2$.

Um eine Lösung herzustellen, welche im Liter 10 g $CaCl_2$ enthält, wurden 9.0155 g reinster krystallisierter Doppelspath in 30 cc Salzsäure gelöst. Die Lösung wurde durch Abdampfen im Wasserbade von der Säure befreit, genau 10 g reinstes KCl zugefügt und die Lösung auf einen Liter verdünnt.

a) Zersetzen des Kobaltgelbs mit HCl.

25 cc der Lösung (0.25 KCl enthaltend) wurden mit 300 cc Reagens gefällt. Erhalten wurden 0.8029 g Kobaltgelb. 0.7584 g hiervon lieferten nach dem Zersetzen mit HCl und Eindampfen mit Ueberchlorsäure 0.4363 $KClO_4$.

Berechnet:	52.46 % K
Gefunden:	52.18 „ „

b) Das erhaltene Kobaltgelb wurde durch Erhitzen zersetzt.

25 cc Lösung (0.25 KCl entsprechend) lieferten 0.8093 Kobaltgelb. 0.7708 g desselben lieferten 0.4413 $KClO_4$.

Berechnet:	52.46 % K
Gefunden:	52.34 „ „

Kaliumbestimmung bei Gegenwart von Chlormagnesium.

21.3684 g krystallisiertes MgCl + 6 aq entsprechend 10 g MgCl wurden mit 10 g reinstem KCl zu einem Liter gelöst.

a) 25 cc dieser Lösung, mit dem Reagens gefällt, lieferten 0.8135 Kobaltgelb. Hiervon wurden 0.7793 g bei 300° C. zersetzt und ergaben 0.4436 $KClO_4$.

Berechnet:	52.46 % K
Gefunden:	52.30 „ „

b) 25 cc Lösung (0.25 KCl) in gleicher Weise behandelt ergaben 0.8139 Kobaltgelb. 0.7804 g hiervon, mit HCl zersetzt, lieferten 0.4425 $KClO_4$.

Berechnet:	52.46 % K
Gefunden:	52.14 „ „

Kaliumbestimmungen bei Gegenwart von Aluminium.

40 g krystallisierter Kaliumalaun wurden mit Wasser gelöst und die Lösung auf 1 Liter verdünnt.

a) 25 cc Lösung (1 g Substanz) wurden mit 125 cc Kobaltreagens gefällt. Das Kobaltgelb wurde bei 300° C. zersetzt und im

wässrigen Auszuge das Kalium als Perchlorat bestimmt. Erhalten:

a) 0.2864 $KClO_4$,
b) 0.2867 „

Berechnet: 8.24% K
Gefunden: 8.09 „ „

b) 25 cc Lösung (entsprechend 1 g Substanz) wurden mit 1 g essigsaurem Natrium versetzt und mit dem Reagens gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde nach dem Trocknen bei 300° zersetzt und schliesslich erhalten: a) 0.2854 g $KClO_4$
b) 0.2872 g „

Berechnet: 8.24% K
Gefunden: 8.08 „ „

Kaliumbestimmung bei Gegenwart von Chromoxyd.

20 g Chromalaun wurden auf 500 cc wässrige Lösung gebracht. 25 cc dieser Lösung (1 g Substanz entsprechend) wurden mit 150 cc Reagens gefällt. Das erhaltene Kobaltgelb wurde bei 300° C. zersetzt, mit Wasser extrahiert und das Kalium als Perchlorat bestimmt. Erhalten: a) 0.2797 $KClO_4$
b) 0.2789 „

Berechnet: 7.90% K
Gefunden: 7.90 „ „

25 cc Lösung ebenso gefällt, das Kobaltgelb aber mit Salzsäure zersetzt, lieferten a) 0.2791 $KClO_4$
b) 0.2794 „

Berechnet: 7.90% K
Gefunden: 7.90 „ „

Kaliumbestimmungen bei Gegenwart von Eisenoxydsalz.

50 cc einer Eisenchloridlösung (aus sublimiertem Eisenchlorid bereitet), entsprechend 10 g $FeCl_3$ und 10 g KCl wurden in Wasser gelöst und auf 1000 cc.

Zwei Portionen von 25 cc dieser Lösung (entsprechend 0.25 KCl) wurden mit 125 cc Kobaltreagens gefällt. Das abfiltrierte, ausge-

waschene und bei 110° C. getrocknete Kobaltgelb wurde bei 300° C. zersetzt, mit Wasser extrahiert und die Lösung mit Ueberchlorsäure eingedampft. Erhalten: a) 0.4620 $KClO_4$

b) 0.4622 „

Im Mittel: 0.4621 „

Berechnet: 52.46% K

Gefunden: 52.18 „ „

Je 25 cc Lösung (entsprechend 0.25 KCl) wurden mit 1 g essigsaurem Natrium versetzt und mit 125 cc Kobaltreagens gefällt. Der abfiltrierte und bei 110° C. getrocknete Niederschlag wurde mit Salzsäure zersetzt und mit Ueberchlorsäure eingedampft.

Erhalten: a) 0.4623 $KClO_4$

b) 0.4621 „

Im Mittel: 0.4622 „

Berechnet: 52.46% K

Gefunden: 52.18 „ „

Kaliumbestimmung bei Gegenwart von Zink.

5 g KCl und 5 g $ZnSO_4 + 7$ aq wurden mit destilliertem Wasser zu 250 cc gelöst.

a) 25 cc Lösung wurden mit 150 cc des Reagens gefällt. Das Kobaltgelb wurde bei 300° C. zersetzt, mit Wasser extrahiert und das Kalium als $KClO_4$ gewogen. Erhalten:

a) 0.9280 $KClO_4$

b) 0.9275 „

Berechnet: 52.46% K

Gefunden: 52.40 „ „

b) 25 cc Lösung, wie beschrieben, behandelt, der Niederschlag aber mit Salzsäure zersetzt, ergaben:

a) 0.9269 $KClO_4$

b) 0.9277 „

Berechnet: 52.46% K

Gefunden: 52.37 „ „ .

Kaliumbestimmungen bei Gegenwart von Mangan.

5 g KCl und 5 g $MnSO_4 + 7$ aq wurden in Wasser gelöst und die Lösung auf 250 cc verdünnt.

25 cc Lösung (= 0.5 KCl entsprechend) wurden mit dem Reagens ausgefällt. Das bei 300° C. zersetzte Kobaltgelb lieferte

a) 0.9277 $KClO_4$
b) 0.9275 „

Berechnet: 52.46 % K
Gefunden: 52.38 „ „

25 cc Lösung als Kobaltgelb gefällt, lieferten mit Salzsäure zersetzt und nach dem Eindampfen mit Perchlorsäure:

a) 0.9271 $KClO_4$
b) 0.9274 „

Berechnet: 52.46 % K
Gefunden: 52.37 „ „

Kaliumbestimmungen bei Gegenwart von Nickel.

5 g KCl und 5 g $NiSO_4 + 7$ aq wurden in Wasser gelöst und die Lösung auf 250 cc verdünnt.

25 cc Lösung (0.5 KCl enthaltend) wurden mit dem Reagens gefällt. Das Kobaltgelb wurde im Luftbad auf 300° C. erhitzt, mit Wasser extrahiert und die filtrierte Lösung mit Ueberchlorsäure abgedampft. Erhalten a) 0.9273 $KClO_4$
b) 0.9276 „

Berechnet: 52.46 % K
Gefunden: 52.38 „ „

25 cc Lösung wurden mit 150 cc Reagens ausgefällt. Das Kobaltgelb, mit Salzsäure zersetzt, lieferte mit $HClO_4$ eingedampft

a) 0.9278 $KClO_4$
b) 0.9272 „

Berechnet: 52.46 % K
Gefunden: 52.38 „ „

Kaliumbestimmung in einem Salzgemenge von K_2SO_4, $MgSO_4$, NaCl und $MgCl_2$.

Zur Prüfung der im Vorstehenden beschriebenen Kaliumbestimmungsmethode in ihrer Anwendbarkeit auf Kaliumsalze von einer dem Kainit ähnlichen Zusammensetzung, welche bekanntlich bei der Bestimmung des Kaliums Schwierigkeiten bieten, verwandte ich 3 Proben von mir unbekannter Zusammensetzung, welche Herr Professor Dr. Paul Wagner (Darmstadt) für mich herzustellen die Güte hatte. Die Proben befanden sich in 3 wohlverschlossenen Gefässen und waren mit I. II. III. bezeichnet.

Die Analyse wurde folgendermassen ausgeführt.

Der Inhalt der gewogenen Gefässe wurde in Wasser gelöst, die Lösung auf 1 Liter verdünnt und durch Zurückwägen der leeren Gläser das Gewicht der Substanz ermittelt.

25 cc der Lösung wurden in einem Becherglase mit dem fünffachen Volumen Kobaltreagens vermischt und gut bedeckt 6 Stunden auf einer Temperatur von 40° C. erhalten.

Die Fällungen wurden mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt und blieben über Nacht in der Kälte stehen. Dann wurde abfiltriert, 6 Mal durch Dekantation mit je 10 cc Kobaltreagens ausgewaschen, die kobalthaltige Lösung durch 80prozentigen Alkohol verdrängt und das Auswaschen mit Alkohol fortgesetzt, bis letzterer durch Schwefelnatriumlösung nicht mehr gebräunt wurde.

Der bei 110° C. getrocknete Niederschlag wurde vom Filter möglichst getrennt und in einem Porzellanschälchen eine Stunde lang auf 300° C. erhitzt, während das Filter im Platintiegel bei niedriger Temperatur eingeäschert wurde. Nach vollendeter Zersetzung wurde der Rückstand mit heissem Wasser behandelt und so das Alkalinitrit vom unlöslich zurückbleibenden Kobaltoxyd getrennt. Diese wässrige Lösung nebst der kleinen Menge der beim Extrahieren der Filterasche erhaltenen wurde filtriert, 2 Mal mit je 5 cc Salzsäure abgeraucht, der Abdampfrückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit 5 cc Platinchloridlösung (0.5 Pt enthaltend) auf

dem Wasserbad bis zur Syrupdicke eingedampft. Der Rückstand wurde mit 20 cc 80prozentigem Alkohol angerührt und das Kaliumplatinchlorid auf einem bei 110° C. getrockneten und gewogenen Filter gesammelt. Das Auswaschen mit 80prozentigem Alkohol wurde solange fortgesetzt, bis derselbe farblos ablief, und dann noch 6 Mal mit absolutem Alkohol nachgewaschen. Das Kaliumplatinchlorid wurde bei 110° C. getrocknet und gewogen.

Zusammenstellung der Resultate.

Probe I.

Totalgewicht der Probe, welche zu 1 Liter gelöst wurde		30.6579 g
25 cc Lösung entsprechen		0.76645 g
lieferten K_2PtCl_6	a)	0.4278 g
„ „	b)	0.4279 g
Im Mittel K_2PtCl_6		0.42785 g

Die Probe enthält also 2.744 g K.

In Probe I waren nach den Mitteilungen von Herrn Professor Wagner 6.0145 K_2SO_4 entsprechend 3.252 g K_2O oder 2.700 Kalium.

Berechnet: 2.700 K
Gefunden: 2.744 „

Probe II.

Es wurden gelöst zu 1000 cc		32.1377 g
25 cc Lösung entsprechend		0.80344 g
lieferten K_2PtCl_6	a)	0.5279 g
	b)	0.5286 g
Im Mittel K_2PtCl_6		0.52825 g

Die Probe enthält also 3.388 K.

In II waren 7.5029 g K_2SO_4, also 3.368 g K.

Berechnet: 3.368 g K
Gefunden: 3.388 „ „

Probe III.

Totalgewicht der Probe zu 1000 cc gelöst	34.3800 g
25 cc Lösung entsprechend	0.8595 g

lieferten K_2PtCl_6 a) 0.6861 g
b) 0.6881 g

also im Mittel K_2PtCl_6 0.6870 g

Hiernach enthielt die Probe 4.406 g K.

In III befanden sich 9.7482 g K_2SO_4, entsprechend 4.376 g K.

Berechnet: 4.376 g K
Gefunden: 4.406 „ „

Analyse einer Lösung enthaltend in 200 cc 9.6465 g KCl und 2.9817 g $ZnSO_4 + 7$ aq.

Zur Prüfung der in dieser Arbeit abgehandelten Kaliumbestimmungsmethode hatte Herr Professor Dr. Freiherr v. Pechmann die Güte, mir eine hierauf bezügliche Aufgabe zu stellen. In der Lösung, welche die oben angegebenen Salze enthielt, fand ich nach meiner Methode folgendes:

a) 5 cc Lösung lieferten 0.8056 K_2PtCl_6 enthaltend 0.1297 K
100 cc Lösung enthalten hiernach 2.59 g K

b) 25 cc der Lösung ergaben K_2PtCl_6 . . . . 4.0002 g
100 cc Lösung enthalten 2.57 K.

Berechnet: 2.53 g K
Gefunden: 2.58 „ „